

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **81101282.2**

51 Int. Cl.³: **A 01 N 57/20**

22 Anmeldetag: **23.02.81**

30 Priorität: **04.03.80 DE 3008186**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.09.81 Patentblatt 81/38

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

72 Erfinder: **Köcher, Helmut, Dr.**
Kleiststrasse 9
D-6238 Hofheim am Taunus(DE)

72 Erfinder: **Bauer, Klaus, Dr.**
Kolpingstrasse 7
D-6054 Rodgau(DE)

72 Erfinder: **Donn, Günter, Dr.**
Delkenheimer Strasse 5
D-6238 Hofheim am Taunus(DE)

72 Erfinder: **Bieringer, Hermann, Dr.**
Eichenweg 26
D-6239 Eppstein/Taunus(DE)

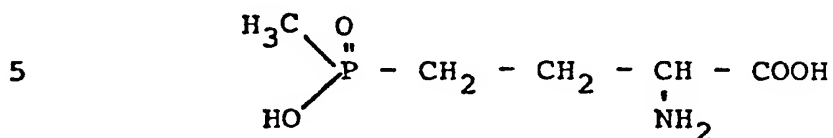
54 Synergistische Kombinationen von Phosphinothricin.

57 Herbizide Mittel, enthaltend Phosphinothricin, dessen Ester, Salze oder Oligopeptide, in Kombination mit einem anorganischen oder organischen Ammoniumsalz, einem Amin und/oder einem anorganischen oder organischen Chelatbildner.

EP 0 036 106 A2

Synergistische Kombinationen von Phosphinothricin

Die in neuerer Zeit aufgefundenen Herbizide vom Typ des Phosphinothricins

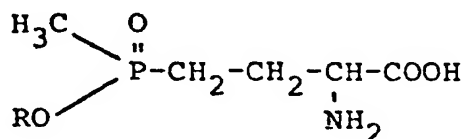


verfügen über eine gute Blattaufnahme und Kontaktwirkung und bekämpfen Unkräuter aller botanischen Klassen. Sie eignen sich deshalb zur nichtselektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs auf landwirtschaftlichen Kulturf lächen, Industrieanlagen usw. (vergl. DE-OS 27 17 440).

Herbizide des Phosphinothricin-Typs wirken sowohl gegen annuelle als auch perennierende Ungräser und Unkräuter. Einige wirtschaftlich bedeutende perennierende Schadpflanzen wie Quecke (*Agropyron repens*), Bermudagrass (*Cynodon dactylon*), ausdauernde Cyperaceen und mehrjährige Dikotyle werden jedoch erst bei höheren Aufwandmengen befriedigend bekämpft.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß der Zusatz von bestimmten organischen und anorganischen Verbindungstypen, die selbst nicht herbizid wirksam sind, zu Phosphinothricin und dessen Abkömmlingen eine starke synergistische Wirkung hat, d.h. die herbizide Wirkung gegen annuelle und perennierende Unkräuter erheblich verstärkten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit herbizide Mittel, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an
A) Phosphinothricinderivaten der Formel

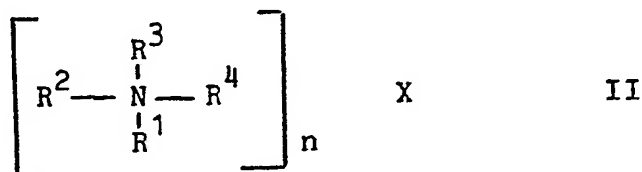


I

worin R Wasserstoff oder (C₁-C₄) bedeutet, deren Salzen mit Säuren oder Basen oder deren Peptide, wie Phosphinothricyl-Alanyl-Alanin, in Kombination mit

B) anorganischen oder organischen Ammoniumsalzen der

5 Formel



10 worin R¹ - R⁴ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, (C₁-C₄)Alkyl oder Hydroxyethyl bedeuten, oder zwei der Reste R¹ - R⁴ gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 3-7-gliedrigen Ring bilden, bei dem gegebenenfalls
 15 eine -CH₂-Gruppe durch O, NH oder N-(C₁-C₄)-Alkyl ersetzt ist, X das Anion einer anorganischen oder organischen ein- oder mehrbasigen Säure und n 1, 2 oder 3 ist, bzw. mit den Salzen der Formel II zugrundeliegenden freien Basen oder mit unter physiologischen Bedingungen zu Verbindungen der Formel II metabolisierenden Precursors, und/oder

20 C) anorganischen oder organischen Chelatbildnern, mit der Maßgabe, daß, falls R in Formel I Wasserstoff ist, die Verbindung B keine freie Base sein kann.

25 Phosphinothricin besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und kann daher ebenso wie seine Derivate als Racemat oder in Form optisch aktiver Enantiomeren auftreten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist von den Enantiomeren das L-Enantiomer besonders bevorzugt.

30

Zu A) Aufgrund ihrer amphoteren Natur können Phosphinothricin und seine Ester mit anorganischen und organischen Basen und Säuren Salze bilden, die ebenso
 35 wie jene für die erfindungsgemäßen Mittel Verwendung finden können. Bei Anwendung von Basen entstehen

Verbindungen, in denen R ein Kationäquivalent darstellt.

Besonders hervorzuheben sind folgende Kationäquivalente:

5 Na^+ , K^+ , $1/2 \text{Ca}^{++}$, $1/2 \text{Zn}^{++}$, $1/2 \text{Mg}^{++}$, NH_4^+ , $\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$,
 $\text{H}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$, $\text{H}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_3$,
 $\text{H}_3\text{N}^+\text{C}_3\text{H}_7(\text{n})$, $\text{H}_3\text{N}^+\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$, $\text{H}_2\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7-\text{i})_2$, $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
 $\text{H}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, $\text{HN}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
10 $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{HC}_{12}\text{H}_{25}$
sowie das Guanidiniumion.

Mit starken Basen wird auch die $-\text{COOH}$ -Gruppe ionisiert; es entstehen dann z.B. Dinatrium- oder Dikaliumsalze.

Zur Salzbildung mit Säuren eignen sich beliebige anorganische und organische Säuren wie HCl , HBr , H_2SO_4 ,
20 H_3PO_4 , HNO_3 , CH_3COOH .

Erfindungsgemäß kommen als Komponente A statt Phosphinothricin oder seiner Derivate auch Oligopeptide des Phosphinothricins in Betracht, von denen z.B. das Phosphinothricyl-alanyl-alanin in *Helv.Chim.Acta*
25 55, 224 f. (1972) beschrieben ist.

zu B) Bei den Verbindungen vom Typ B handelt es sich vorzugsweise um Ammoniumsalze ($\text{R}^1 - \text{R}^4 = \text{H}$), doch kommen auch Salze organischer Ammoniumbasen mit beliebigen
30 Anionen (siehe A) in Betracht. Insbesondere bevorzugt werden als Anionen Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , PO_4^{3-} ,
 HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , CH_3COO^- , $(\text{COO}^-)_2^{2-}$, SCN^- .

Daneben kommen auch solche Verbindungen in Frage, die in der Pflanze unter Bildung von Ammoniumionen metabolisieren. Zu diesen gehören z.B. Harnstoff, Asparaginsäure oder Glutaminsäure.

Statt der Ammoniumsalze II kann man auch die ihnen zugrundeliegenden freien Basen, z.B. Triethylamin oder Piperidin in Kombination mit Phosphinothricinester, -salzen oder -peptiden anwenden.

5

zu C) Als Komplexbildner vom Typ C eignen sich z.B. mehrbasige organische Säuren wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder deren Salze, ferner wasserlösliche Polyphosphate unterschiedlicher Kettenlänge ("Metaphosphate", "Triphosphate"), wie sie z.B. in der Waschmittelindustrie verwendet werden. Derartige Komplexbildner sind zusammenfassend z.B. in O.A. Neumüller: Römpps Chemielexikon, 7. Auflage 1972, S. 545 f und 2768 f. beschrieben.

10

15

Die Verbindungen vom Typ B und C können mit den Herbiziden des Typs A einzeln oder in beliebiger Anzahl zu mehreren kombiniert werden.

20

Die Mischungsverhältnisse der einzelnen Komponenten können in den erfindungsgemäßen Kombinationen innerhalb weiter Grenzen schwanken. Synergistische Effekte werden bereits bei einem Verhältnis A : B (C) von 4 : 1 beobachtet und treten auch noch bei einem Verhältnis von 1 : 150 in Erscheinung. Aus praktischen Gründen wählt man Mengenverhältnisse jedoch zwischen 2 : 1 und 1 : 50, vorzugsweise zwischen 1 : 1 und 1 : 10.

25

Die erfindungsgemäßen Mischungen können sowohl als Fertigformulierungen, z.B. als benetzbare Pulver oder Emulsionskonzentrate, die dann in üblicher Weise mit Wasser verdünnt zur Anwendung gebracht werden, oder als sogenannte Tankmischungen vorliegen, die durch gemeinsame Verdünnung der getrennt formulierten Komponenten mit Wasser unmittelbar vor der Anwendung hergestellt werden. Ebenso können die Herbizide und die Synergisten als Spritzbrühen bzw. wäßrige Lö-

30

35

sungen getrennt ausgebracht werden, wobei es unerheblich ist, welche Komponente zuerst appliziert wird.

Die Aufwandmengen der Herbizide vom Typ A in den Wirkstoff-
5 mischungen liegen im allgemeinen zwischen 0.10 und 5 kg/ha, die Aufwandmengen von B bzw. C zwischen 0.025 und 30 kg/ha, d.h. die Gesamtmenge an aufzuwendender Wirkstoffkombination beträgt etwa 0.125 bis 35 kg/ha.

10 Die erfindungsgemäßen Mittel können in den üblichen, dem Fachmann geläufigen Zubereitungen, z.B. als benetzbare Pulver, emulgierbare Konzentrate oder versprühbare Lösungen, in den Handel gebracht werden. Die formulierten Mittel enthalten dabei die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen im
15 allgemeinen zu 2 bis 95 Gew.-%.

Benetzbare Pulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben den Wirkstoffen außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxäthylierte
20 Alkylphenole, Alkyl- oder Alkylphenyl-sulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, dinaphthylmethandisulfonsaures Natrium oder auch oleoylemethylethyltaurinsaures Natrium enthalten.

25 Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffgemisches in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten und Zusatz eines Emulgators, beispielsweise eines polyoxäthylierten Alkylphenols erhalten.

30 Bei herbiziden Mitteln können die Konzentrationen der Wirkstoffe in den handelsüblichen Formulierungen verschieden sein. In benetzbaren Pulvern variiert die Wirkstoffkonzentration (Herbizid + Synergist) z.B. zwischen etwa 10 % und
35 95 %, der Rest besteht aus den oben angegebenen Formulierungszusätzen. Bei emulgierbaren Konzentraten ist die Wirkstoffkonzentration etwa 10 % bis 80 %. Staubförmige Formu-

lierungen enthalten meistens 5 % bis 20 % an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 % bis 20 %. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt z.B. davon ab, in welcher Form (flüssig oder fest) die Wirkstoffe vorliegen und welche
5 Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Zur Anwendung werden die handelsüblichen Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei benetzbaren Pulvern und emulgierbaren Konzentraten mittels Wasser. Staubförmige und granulいた Zubereitungen sowie versprühbare
10 Lösungen werden vor der Anwendung nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge.

15 Die erfindungsgemäßen Mittel können bei Bedarf mit anderen Herbiziden, Fungiziden und Insektiziden kombiniert werden. Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert:

20

Beispiel 1

Samen einjähriger Unkräuter bzw. Rhizomstücke mehrjähriger Schadpflanzen wurden in mit Lehmerde gefüllten Plastiktöpfen
25 ausgelegt und in einem Gewächshaus unter günstigen Wachstumsbedingungen aufgestellt.

Nach 3 Wochen hatten die Pflanzen 3 - 4 Blätter ausgebildet. In diesem Stadium wurden die Versuchspflanzen entweder mit
30 dem Herbizid in verschiedenen Dosierungen oder mit Mischungen aus Herbizid und Synergisten besprüht, wobei die Aufwandmenge des Synergisten konstant bei 12 kg/ha gehalten wurde. Ferner wurden zu Vergleichszwecken auch Testpflanzen mit einer Lösung des Synergisten alleine behandelt. Die
35 Flüssigkeitsmenge betrug in allen Fällen 600 l/ha.

3 Wochen nach der Behandlung wurde der Schädigungsgrad der behandelten Pflanzen im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle bonitiert.

5 Die in Tabelle 1 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß der Synergist alleine die Pflanzen nicht schädigte, in Kombination mit dem Testherbizid die Wirkung des Herbizids jedoch beträchtlich steigert.

10 Während beispielsweise bei Alopecurus eine Konzentration von 0,6 kg/ha des Herbizids die Pflanzen zu 80 % schädigt, wird bei zusätzlicher Anwendung von 12 kg/ha des Synergisten der gleiche Schädigungsgrad schon bei einer Herbizidmenge von 0.15 kg/ha erreicht.

15

Hervorzuheben ist auch die Wirkungssteigerung, die bei den perennierenden Unkräutern Agropyron (Quecke), Cyperus (Sauergras) und Cynodon (Bermudagrass) durch den Zusatz des Synergisten eintritt. Bei diesen Spezies handelt es sich um

20 wirtschaftlich besonders bedeutende Unkräuter, deren Bekämpfung äußerst schwierig ist.

Tabelle 1 (Pflanzenschädigung in %)

25	Verbindung	Dosierung	AVF	ALM	SAL	LOM	ECG	AGR	CYE	CND
	kg AS/ha									
	Phosphino-	0.6	75	80	100	95	90	32	65	65
	thricinhydro-	0.15	32	32	70	32	38	-	-	-
	chlorid	0.08	0	0	32	0	11	-	-	-
30	(A II)									
	Ammonsulfat	12.0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(B I)									
35	A II + B I	0.6 + 12.0	100	95	100	100	94	85	85	90
		0.15 + 12.0	65	80	85	70	74	-	-	-
		0.08 + 12.0	32	32	65	65	38	-	-	-

Abkürzungen für Tabellen 1 bis 8:

AVF = Avena (Flughafer)	ECG = Echinochloa (Hühnerhirse)
ALM = Alopecurus (Fuchsschwanz)	AGR = Agropyron (Quecke)
5 SAL = Setaria (Borstenhirse)	CYE = Cyperus (Sauergras)
LOM = Lolium (Raygras)	CND = Cynodon (Bermudagrass)
POA = Poa (Rispengras)	SRH = Sorghum
SDS = Sida	DIS = Digitaria (Fingerhirse)
10 AS = Aktivsubstanz	COA = Convolvulus (Ackerwinde)
ABT = Abutylon	CRS = Chrysanthemum (Saattwucherblume)

15

Beispiel 2

Samen von Echinochloa crus-galli wurden in Plastiktöpfen mit Lehmerde ausgesät und im Gewächshaus aufgestellt. Nach drei 20 Wochen, d.h. nach Erreichen des 3-4 Blattstadiums, wurden die Pflanzen mit Lösungen besprüht, die das Herbizid allein oder in Mischung mit einem Synergisten in verschiedenen Dosierungen enthielten, wobei die Aufwandmenge des Synergisten in allen Fällen 3.6 kg/ha betrug. Zu Vergleichszwecken 25 wurde eine Lösung verwendet, die nur den Synergisten enthielt. 2 Wochen nach der Behandlung wurde der Schädigungsgrad der Pflanzen in Prozent im Vergleich zu unbehandelten Kontrollpflanzen bonitiert. Die in Tabelle 2 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß der Synergist allein die Pflanzen 30 nicht schädigte, in Kombination mit dem Herbizid dessen Wirkung gegen Echinochloa crus-galli jedoch beträchtlich steigerte.

Tabelle 2

Schädigung von Echinochloa (Wirkung in %)

Verbindung	Dosierungen	ECG
	kg a.i./ha	
5 Phosphinothricin-	0.2	80
ammoniumsalz	0.1	50
(A III)	0.05	40
	0.025	5
10 Ammoniumnitrat		
(B II)	3.6	0
A III + B II	0.2 + 3.6	90
	0.1 + 3.6	80
15	0.05 + 3.6	65
	0.025 + 3.6	40

Beispiel 3

20 Die in Tabelle 3 aufgeführten Pflanzen wurden unter den in
 Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen in Kunststofftöpfen
 aus Samen aufgezogen und im 3 - 4 Blattstadium mit 0.4, 0.2
 bzw. 0.1 kg/ha Phosphinothricin-Monoammoniumsalz (A III)
 bzw. Phosphinothricin (AI) allein und in Kombination mit
 25 Synergisten behandelt. 3 Wochen nach Applikation der Lösun-
 gen wurde der Schädigungsgrad der Testpflanzen gegenüber
 den unbehandelten Kontrollen in Prozent bonitiert.

Aus Tabelle 3 wird ersichtlich, daß die Synergisten allein
 30 in den geprüften Konzentrationen nicht phytotoxisch sind.
 Werden die Substanzen aber zusammen mit den Herbiziden A
 III bzw. A I appliziert, so wird deren herbizide Wirkung in
 allen Konzentrationen erheblich verstärkt. Dieser unerwar-
 tete Synergismus erlaubt eine Reduktion der Herbizid-Auf-
 35 wandmenge auf ungefähr die Hälfte.

Tabelle 3

Schädigungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle

	Verbindung	Dosierung	AVF	ALM	LOM	ECG	AGR	CND	POA
5		kg/ha							
	Harnstoff								
	(B III)	3	0	0	0	0	0	0	-
	B I	6	0	0	0	0	0	0	0
	Na-EDTA								
10	(C I)	3	0	0	0	0	0	0	-
	Phosphinothricin	0.4	45	40	63		0	0	30
	(A I)	0.2	10	30	50		-	-	15
	A III	0.4	45	30	35	94	13	10	-
		0.2	15	5	23	90	-	-	-
15		0.1	10	0	15	10	-	-	-
	A III + B III	0.4 + 3	45	48	60	100	25	10	-
		0.2 + 3	30	40	30	98	-	-	-
		0.1 + 3	20	0	25	45	-	-	-
	A III + B I	0.4 + 6	80	75	80	100	65	50	-
20		0.2 + 6	45	65	68	100	-	-	-
		0.1 + 6	20	20	33	99	-	-	-
	A III + C I	0.4 + 3	55	73	68	100	35	20	-
		0.2 + 3	45	38	43	99	-	-	-
		0.1 + 3	20	20	23	88	-	-	-
25	A I + B I	0.4 + 6	83	75	93		65	55	45
		0.2 + 6	25	55	88		-	-	30

Beispiel 4

Die in Tabelle 4 aufgeführten Pflanzen wurden unter den in
 30 Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen aufgezogen und im
 3-4 Blattstadium entweder mit Herbizid bzw. Synergisten
 allein oder in Kombination miteinander gespritzt. Die Boni-
 tur erfolgte 3 Wochen nach der Applikation. Die Ergebnisse
 sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

35 Die Synergisten bewirkten in Mischung mit dem Ammoniumsalz
 des Phosphinotricins (A III) eine auch bei sehr niedrigen
 Herbiziddosen beachtliche Schädigung der Unkräuter, während
 sie für sich allein keine oder nur eine sehr schwache phyto-

toxische Wirkung zeigten.

Tabelle 4 (Schädigung in %)

5	Verbindung	Dosierung kg AS/ha	CYE	SDS	ECG	SRH	DIS
	B I	6.0	0	0	0	0	0
	Ammonchlorid (B IV)	4.8	0	0	0	0	0
10	C I	3.0	0	0	5	0	0
	Kaliumtriphosphat, (KPO ₃) ₃ (C II)	3.0	0	0	5	0	0
	A III	0.4	30	-	-	-	-
		0.2	10	98	25	40	70
15		0.1	-	70	13	8	55
	A III + B I	0.4 + 6	70	-	-	-	-
		0.2 + 6	58	100	90	90	99
		0.1 + 6	-	97	58	48	88
	A III + B IV	0.4 + 4.8	55	-	-	-	-
20		0.2 + 4.8	50	100	70	70	98
		0.1 + 4.8	-	98	30	35	68
	A III + C I	0.4 + 3.0	60	-	-	-	-
		0.2 + 3.0	50	100	90	83	80
		0.1 + 3.0	-	90	68	55	65
25	A III + C II	0.4 + 3.0	60	-	-	-	-
		0.2 + 3.0	35	100	80	80	100
		0.1 + 3.0	-	80	60	48	88

30 Beispiel 5

Die in Tabelle 5 aufgeführten Pflanzen wurden unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen aufgezogen und in 3-4-Blattstadium entweder mit verschiedenen Phosphinothricin-Salzen bzw. Ammoniumsulfat allein oder in Kombination miteinander gespritzt. Die Dosierung des Ammoniumsulfats entsprach 6 kg/ha. Die Phosphinothricin-Salze wurden in ver-

schiedenen Dosierungen eingesetzt. Die Wasseraufwandmenge entsprach 400 l/ha. Drei Wochen nach der Applikation erfolgte die Bonitur. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

- 5 Sie zeigen, daß Ammoniumsulfat für sich allein nicht herbizid wirkt, in Kombination mit Alkali-, Erdalkali- und dem Ammoniumsalz des Phosphinothricins deren herbizide Wirkung gegen ein- und zweikeimblättrigen Unkrautarten jedoch steigert.

- 10 Ohne Zugabe von Ammoniumsulfat muß im Schnitt die doppelte, teilweise sogar die vierfache Aufwandmenge an Phosphoniumthricin-Derivat eingesetzt werden, um den gleichen herbiziden Wirkungsgrad zu erzielen wie bei Zusatz von Ammoniumsulfat.
- 15

Beispiel 6

- 20 Bei der Bekämpfung mehrjähriger Unkräuter wird eine möglichst gute Dauerwirkung, d.h. eine möglichst lange Unterdrückung des Wiederaustriebs aus unterirdischen Pflanzenorganen (Rhizome, Wurzelstöcke), angestrebt.
- 25 Am Beispiel der Quecke (Agropyron) wurde untersucht, wie sich eine Zumischung von Ammoniumsulfat (4 kg/ha) in Phosphinothricin-Ammoniumsalz auf die Dauerwirkung dieses Herbizids auswirkt.
- 30 Hierzu wurden Queckenpflanzen in Plastikeimern in sandigem Lehm Boden unter Gewächshausbedingungen herangezogen und im 5- - 6-Blattstadium mit verschiedenen Dosierungen von Phosphinothricinammoniumsalz (A III) allein bzw. in Kombination mit 4 kg/ha Ammoniumsulfat (B I) besprüht (Wasseraufwandmenge 400 l/ha). Nach 4 Wochen Standzeit im Gewächshaus wurden die oberirdischen Pflanzenteile der behandelten Pflanzen wie auch unbehandelte Kontrollpflanzen abge-
- 35

schnitten und die Gefäße weitere 7 Wochen im Gewächshaus aufgestellt.

5 Nach dieser Zeit wurden die wiederausgetriebenen Blätter abgeschnitten, bei 100°C getrocknet und die Trockenmasse der Blätter bestimmt. Die Blatt-Trockenmasse je Gefäß der behandelten Versuchsglieder wurde in der Blatt-Trockenmasse unbehandelter Kontrollgefäße in Beziehung gesetzt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 6.

10

Bei sämtlichen Dosierungen des Wirkstoffs wurde der Wiederaustrieb der Quecke durch Zusatz von Ammoniumsulfat stark unterdrückt. Ammoniumsulfat alleine zeigte keine Wirkung.

15 Die Ergebnisse demonstrieren, daß Ammoniumsulfat bei mehrjährigen Pflanzen offensichtlich die systemische Wirkung von Phosphinothricin verstärkt und dadurch zu einer verlängerten Dauerwirkung dieses Herbizids führt.

20 Tabelle 5 (Schädigung in %)

	Verbindung	Dosierung (kg AS/ha)	AGR	LOM	CRS	COA
25	Ammoniumsulfat (B I)	6.0	0	0	0	0
	Phosphinothri-	0.8	75	75		
	cin-Kalzium-	0.4	43	47		
	salz (A IV)	0.2	33	30	53	
		0.1			37	
30	A IV + B I	0.8 + 6.0	95	92		
		0.4 + 6.0	87	63		
		0.2 + 6.0	70	43	90	
		0.1 + 6.0			73	

Tabelle 5 (Fortsetzung) (Schädigung in %)

	Verbindung	Dosierung (kg AS/ha)	AGR	LOM	CRS	COA
5	Phosphinothri- cin-Monokalium- salz (A V)	0.8	78	47		
		0.4	47	33		
		0.2	28	25	60	
		0.1			27	
10	A V + B I	0.8 + 6.0	93	85		
		0.4 + 6.0	75	68		
		0.2 + 6.0	57	43	97	
		0.1 + 6.0			67	
15	Phosphinothri- cin-Dikalium- salz (A VI)	0.8	60	57		
		0.4	43	37		
		0.2	30	27	47	
		0.1			37	
20	A VI + B I	0.8 + 6.0	94	83		
		0.4 + 6.0	75	63		
		0.2 + 6.0	53	43	98	
		0.1 + 6.0			50	
25	Phosphinothri- cin-Mononatrium- salz (A VII)	0.8	77	67		
		0.4	50	43	85	
		0.2	33	30	43	
		0.1			23	
30	A VII + B I	0.8 + 6.0	91	80		
		0.4 + 6.0	75	65	100	
		0.2 + 6.0	63	43	100	
		0.1 + 6.0			80	
30	Phosphinothri- cin-Ammonium- salz (A III)	0.8	87	68		
		0.4	73	43	98	53
		0.2	43	30	40	33
		0.1			20	27

Tabelle 5 (Fortsetzung) (Schädigung in %)

	Verbindung	Dosierung (kg AS/ha)	AGR	LOM	CRS	COA
5	A III + B I	0.8 + 6.0	96	93		
		0.4 + 6.0	82	73	100	95
		0.2 + 6.0	75	43	100	70
		0.1 + 6.0			53	47

10

Tabelle 6 Wiederaustrieb von Quecke 11 Wochen nach
Herbizidanwendung

15 (wiederausgetriebene Blattmasse der behandel-
ten Pflanzen in Prozent der Blattmasse be-
handelter Kontrollen)

	Präparat	Dosierung (kg AS/ha)	Blattmasse (% Kontrolle)
20	A III	2.0	16
		1.0	48
		0.5	81
25	A III + B I	2.0 + 4.0	0.5
		1.0 + 4.0	22
		0.5 + 4.0	31

30 Beispiel 7

Pflanzen wurden nach der unter Beispiel 1 beschriebenen
Methode aufgezogen und im 3- - 4-Blattstadium mit den
Lösungen besprüht, deren Zusammensetzung in Tabelle 7 und 8
35 angegeben ist. Die Wasseraufwandmenge betrug 400 l/ha (bei
Untersuchung der Synergisten B V, B VI, B VII) bzw. 200

1/ha (bei Untersuchung von B VIII).

4 Wochen nach der Applikation erfolgte die Bonitur. Wie aus
Tabelle 7 und 8 ersichtlich, verbesserten die Äthanolamin-
5 salze sowie das Piperidin durchweg die herbizide Wirkung
von Phosphinothricin-Ammoniumsalz.

Häufig genügte bei den Kombinationen mit den Synergisten
die Hälfte der Aufwandmenge an Phosphinothricin-Ammonium-
10 salz, die bei Anwendung von Phosphinothricin-Ammoniumsalz
allein erforderlich war, um eine gleich starke herbizide
Wirkung zu erzielen. Bei alleiniger Anwendung waren die
Synergisten nicht phytotoxisch.

15 Tabelle 7 (Pflanzenschädigung in %)

	Verbindung	Dosierung (kg AS/ha)	LOM	ABT	IPP
20	Monoäthanol- ammoniumacetat (B V)	1.0	0	0	0
	Diäthanolammo- niumacetat (B VI)	1.0	0	0	0
25	Triäthanolammo- niumacetat (B VII)	1.0	0	0	0
	Phosphinothri- cin-Ammonium- salz (A III)	0.8 0.4 0.2 0.1	66 20 3 -	- 86 58 6	61 50 25 -
30	A III + B V	0.8 + 1.0 0.4 + 1.0 0.2 + 1.0 0.1 + 1.0	84 43 9 -	- 99 90 65	85 80 28 -

Tabelle 7 (Fortsetzung) (Pflanzenschädigung in %)

	Verbindung	Dosierung (kg AS/ha)	LOM	ABT	IPP
5	A III + B VI	0.8 + 1.0	76	-	92
		0.4 + 1.0	53	100	77
		0.2 + 1.0	18	99	30
		0.1 + 1.0	-	73	-
10	A III + B VII	0.8 + 1.0	76	-	93
		0.4 + 1.0	48	98	70
		0.2 + 1.0	20	70	30
		0.1 + 1.0	-	60	-

15

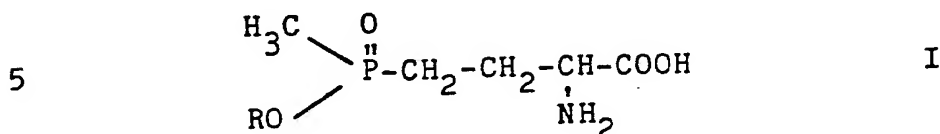
Tabelle 8 (Pflanzenschädigung in %)

	Verbindung	Dosierung (kg AS/ha)	ALM	LOM	CRS
20	Piperidin (B VIII)	2.0	0	0	0
	Phosphinothri-	0.8	65	55	100
25	cin-Ammonium-	0.4	30	40	98
	salz (A III)	0.2	25	25	85
	A III + B VIII	0.8 + 1.0	70	70	100
		0.4 + 1.0	45	45	100
30		0.2 + 1.0	40	40	95

Patentansprüche:

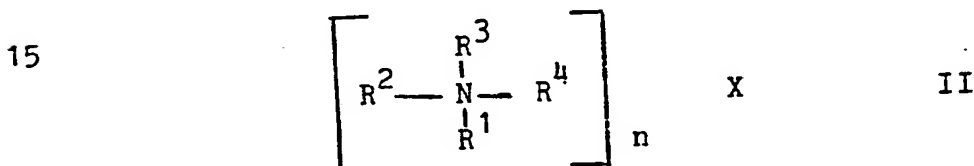
1. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

A) Phosphinothricinderivaten der Formel I



worin R Wasserstoff oder (C₁-C₄)Alkyl bedeutet, deren Salzen mit Säuren oder Basen oder deren Peptide, wie Phosphinothricyl-Alanyl-Alanin, in Kombination mit

B) anorganischen oder organischen Ammoniumsalzen der Formel



worin R¹ - R⁴ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, (C₁-C₄)Alkyl oder Hydroxyethyl bedeuten, oder zwei der Reste R¹ - R⁴ gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 3-7-gliedrigen Ring bilden, bei dem gegebenenfalls eine -CH₂-Gruppe durch O, NH oder N-(C₁-C₄)-Alkyl ersetzt ist, X das Anion einer anorganischen oder organischen ein- oder mehrbasigen Säure und n 1, 2 oder 3 ist,

bzw. mit den Salzen der Formel II zugrundeliegenden freien Basen oder mit unter physiologischen Bedingungen zu Verbindungen der Formel II metabolisierenden Precursors, und/oder

C) anorganischen oder organischen Chelatbildnern,

mit der Maßgabe, daß, falls R in Formel I Wasserstoff ist, die Verbindung B keine freie Base sein kann.

2. Herbizide Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A als L-Enantiomer vorliegt.
- 5 3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B Ammoniumsulfat verwendet wird.
4. Mittel nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten A zu B bzw. C zwischen 4:1 und 1:150 liegt.
- 10 5. Mittel nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten A zu B bzw. C zwischen 2:1 und 1:50 liegt.
- 15 6. Mittel nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten A zu B bzw. C zwischen 1:1 und 1:10 liegt.
- 20 7. Verwendung von Mitteln gemäß Ansprüchen 1 - 6 zur Unkrautbekämpfung.
8. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die von ihnen befallenen Flächen ein Mittel gemäß Ansprüchen 1 bis 6 in Mengen
25 von 0.125 bis 35 kg Wirkstoff (Herbizid + Synergist) pro Hektar aufbringt.